

JP 10 33 0690 P.1 & 4

Citation 1

Publication No.: 330690/98 (JP)
Publication Date: December 15, 1998
Application No.: 154548/97 (JP)
Filing Date: May 28, 1997
Applicants: NIPPON PAINT CO. LTD.
Title of the Invention: Curable resin composition

Claims of Citation 1

Claim 1: A curable resin composition comprising (a) a Michael addition reaction donor component which has plural active methylene groups in its molecule, (b) a Michael addition reaction acceptor component which has plural alpha, beta-unsaturated carbonyl groups in its molecule, and (c) a Michael addition reaction catalyst; wherein at least one of (a) component and (b) component is resin; wherein (a) component and (b) component exist as a solution or dispersion in a hydrophobic organic solvent; and wherein (c) component exists as a solution in a second solvent which is not miscible in the hydrophobic organic solvent; and wherein the solution comprising (c) component is micro-dispersed in the solution or dispersion of (a) component and (b) component.

Claim 2: The curable resin composition according to Claim 1, wherein (a) component is an active methylene group(s) containing carboxylate ester of polyhydric alcohol, malonate group containing polyester resin, malonate group containing polyamide resin, malonate group containing polyurethane resin, an active methylene group containing epoxy resin, or an acrylic resin having a pendant group(s) containing an active methylene group.

Claim 3: The curable resin composition according to Claim 1, wherein (b) component is a (meth)acrylate ester of polyhydric alcohol, methylene bis(meth)acrylamide, polyester resin or polyamide resin containing alpha, beta-unsaturated dicarboxylic acid as an acid component, epoxy acrylate resin, urethane acrylate resin or acrylate resin

having a pendant group(s) containing alpha, and beta-unsaturated carbonyl groups.

Claim 4: The curable resin composition according to Claim 1, wherein (c) component is hydroxide, alcoxide or carbonate of alkali metal; quaternary ammonium compound; quaternary phosphonium compound; tertiary sulfonium compound; tertiary amine; amidine; guanidine; tertiary phosphine or mixture thereof.

Claim 5: The curable resin composition according to Claim 1, wherein the hydrophobic organic solvent in which (a) component and (b) component are dissolved or dispersed is a hydrocarbon type solvent.

Claim 6: The curable resin composition according to Claim 1, wherein the solvent in which (c) component is dissolved is water, polyhydric alcohol, or mixture thereof.

Claim 7: One liquid type coating comprising the resin composition of any one of Claims 1-6 as a vehicle.

Summary of Citation 1

The present invention relates to a curable resin composition which is excellent in preserving stability and useful for a one liquid type coating material, etc. The curable resin composition of the present invention can cure at ambient temperature to form a film when the composition is applied to a substrate as a film.

In the composition of the present invention, (c) a Michael addition reaction catalyst is separated from (a) a Michael addition reaction donor component and (b) a Michael addition reaction acceptor component before use so that (c) Michael addition reaction catalyst does not catalyze Michael reaction of (a) and (b) components before use. Therefore, the composition of the present invention has preservation stability.

After the composition is applied as a film, the hydrophobic solvent for (a) and (b) components and the second solvent for (c) component evaporate so that (c) Michael addition reaction catalyst diffusing into the (a) and (b) components to initiate Michael reaction. Due to the foregoing mechanism, the present invention accomplishes preservation stability and one liquid type curing of the curable resin composition.

The hydrophobic solvent for dissolving or dispersing the (a) and (b) components can be aliphatic hydrocarbons (such as hexane, octane, isooctane, decane, nonane, dodecane, iso-dodecane, cyclohexane, methylcyclohexane, cycloheptane,

methyl cycloheptane, etc.), aromatic hydrocarbon (such as benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, propyl benzene, tetralin, decalin, etc.), and petroleum type mixed solvent. The petroleum type mixed solvent for coatings is desirable. The petroleum type mixed solvent is commercially available as Isobar E, G, H, L, M, and V from Exxon; Shellsol A, B, rous, house, from Shell; Naftisol L, M, and H from Nippon Oil Co., Ltd.; Mitsubishi mineral terpene, Diamond solvent, from Mitsubishi Oil Co., Ltd.; Whitesol, Kyodo Oil Co. Ltd.; Solvesso 100, 150 from Esso; Supersol 150, 1500 from Mitsubishi Oil Co., Ltd.; Swasol 310, 1000, and 1500 from Kyodo Oil Co. Ltd.

The second solvent for (c) component is water or polyhydric alcohol such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol. A mixture of water and polyhydric alcohol can be used as the second solvent.

Paragraph [0022]

A lot of catalysts which accelerate Michael addition reaction are known. The catalyst is for example, alkali metal hydroxide such as potassium hydroxide, sodium hydroxide; alcoholate; alkali metal carbonate such as potassium carbonate, sodium carbonate; quaternary ammonium base or carbonate thereof; salt or halide of organic acid; tertiary phosphine; tertiary amine; amidine; guanidine; tertiary suofonium compound; quaternary phosphonium (Solvesso 100, 150 from Esso), etc.

Example 1

A solution of a polyester resin (in which a content of an active methylene group was 1.2mmol/g) in a hydrocarbon solvent (Solvesso 150) was prepared. A solid content of the polyester resin solution was 71.4 % by weight. A solution of unsaturated groups containing the polyester resin (in which a content of an active unsaturated group was 3.0 mmol/g) in xylene was prepared. A solution of unsaturated groups containing polyester resin was 70.4 % by weight.

A dispersion of a Michael addition reaction catalyst was prepared by dispersing an acryl polymer (AAEM:2-EHMA:Sty:lauryl methacrylate : polyoxyethylene methacrylate =96:192:96:48:48; number average molecular weight=11,000; a content of active ethylene group=0.93mmol/g) in a mixture of hydrocarbon solvent, water and trimethyl benzyl ammonium carbonate.

JP 10330690

p. 44

The dispersion of Michael addition reaction catalyst was added to a mixture of the solution of a polyester resin (in which a content of an active methylene group was 1.2mmol/g), the solution of unsaturated groups containing polyester resin (in which a content of an active unsaturated group was 3.0 mmol/g), hydrocarbon solvent (Solvesso 150) to form a curable resin composition. The curable resin composition has excellent preservation stability and curing ability.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330690

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 187/00

C 0 9 D 187/00

C 0 8 L 87/00

C 0 8 L 87/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-154548

(22) 出願日 平成9年(1997)5月28日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 今村 毅

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 石井 敬三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 通夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化メカニズムとしてマイケル反応を利用する硬化性樹脂組成物および塗料において、貯蔵安定性を有する一液組成物を提供する。

【解決手段】 マイケル反応のドナー成分とアクセプター成分を疎水性有機溶剤の溶液または分散液とし、触媒を疎水性溶剤と混和しない溶剤の溶液としてその中に微分散してドナーおよびアクセプター成分から隔離する。フィルムとして塗装する場合、溶剤の蒸発によって触媒が拡散し、マイケル反応が開始され硬化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子内に複数の活性メチレン基を有するマイケル付加反応ドナー成分と、(b) 分子内に複数の α 、 β -不飽和カルボニル基を有するマイケル付加反応アクセプター成分と、(c) マイケル付加反応触媒とを含み、(a) 成分および(b) 成分の少なくとも一方は樹脂であり、かつ(a) 成分および(b) 成分は疎水性有機溶剤中の溶液または分散液として存在し、

(c) 成分は前記疎水性有機溶剤と混和しない第2の溶剤中の溶液として前記(a) 成分および(b) 成分の溶液または分散液中に微分散して存在していることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 成分は、多価アルコールの活性メチレン基含有カルボン酸エステル、マロネート基含有ポリエステル樹脂、マロネート基含有ポリアミド樹脂、マロネート基含有ポリウレタン樹脂、活性メチレン基含有エポキシ樹脂、または活性メチレン基含有ペンダント基を有するアクリル樹脂である請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】 (b) 成分は、多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、酸成分として α 、 β -不飽和ジカルボン酸を含んでいるポリエステル樹脂もしくはポリアミド樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂または α 、 β -不飽和カルボニル基含有ペンダント基を有するアクリル樹脂である請求項1の樹脂組成物。

【請求項4】 (c) 成分はアルカリ金属の水酸化物、アルコキシドもしくは炭酸塩、4級アンモニウム化合物、4級ホスホニウム化合物、3級スルホニウム化合物、3級アミン、アミジン、グアニジン、3級フォスフィンまたはそれらの混合物である請求項1の樹脂組成物。

【請求項5】 (a) 成分および(b) 成分が溶解または分散している疎水性有機溶剤は炭化水素系溶剤である請求項1の樹脂組成物。

【請求項6】 (c) 成分が溶解している溶剤は水、多価アルコールまたはそれらの混液である請求項1の樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかの樹脂組成物をビヒクルとして含む一液性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は架橋メカニズムとしてマイケル付加反応(以下マイケル反応という。)を利用する硬化性樹脂組成物及び塗料に関する。

【0002】活性メチレン基(ドナー)が α 、 β -不飽和カルボニル基のような分極した二重結合(アクセプター)へ付加するマイケル反応は有機化学の分野において有名である。

【0003】マイケル反応は付加反応であるから反応副生物を生成しないし、新たに形成される結合(架橋結合)が化学的に安定な炭素-炭素間結合であるため、塗料用樹脂の架橋硬化メカニズムとして利用する試みは古

くからなされている。例えば米国特許第4,408,018号参照。マイケル反応は強塩基触媒の存在下では常温でも進行し、塗料を一液性とした場合貯蔵安定性を欠き、常温硬化を望む場合は二液としなければならない。

【0004】例えば、米国特許第4,408,018号に開示されている、複数のアセトアセテートペンダント基をポリマー骨格へ導入したアクリルポリマーを塩基性触媒を使用してトリメチロールプロパントリアクリレート等の架橋モノマーで架橋する系は、常温で架橋反応が進行する代わりに一液性とした場合長期貯蔵安定性に欠ける。

【0005】特開平6-234954号は硬化機構としてマイケル反応を利用する水系塗料組成物を開示する。この組成物は低温、例えば60℃においても硬化し得ると記載されているが、マイケル反応成分および触媒の少なくとも一つを使用直前まで他の成分から分離して貯蔵しなければならない。

【0006】そこで本発明は、一液ではあるが、長期間の貯蔵に安定であり、フィルムとして被塗物に塗装した場合常温でも硬化するマイケル反応を利用した塗料用樹脂組成物および塗料を提供する。

【0007】本発明の開示

本発明によれば、(a) 分子内に複数の活性メチレン基を有するマイケル反応ドナー成分と、(b) 分子内に複数の α 、 β -不飽和カルボニル基を有するマイケル反応アクセプター成分と、(c) マイケル反応触媒とを含み、(a) 成分および(b) 成分の少なくとも一方は樹脂であり、かつ(a) 成分および(b) 成分は疎水性有機溶剤中の溶液または分散液として存在し、(c) 成分は前記疎水性有機溶剤と混和しない第2の溶剤中の溶剤として前記(a) 成分および(b) 成分の溶液または分散液中に微分散して存在していることを特徴とする硬化性樹脂組成物および塗料が提供される。

【0008】このため、触媒(c)は使用前組成物中において(a) 成分と(b) 成分の間のマイケル反応を実質上触媒しない態様に隔離されているので組成物は長期間の貯蔵においても安定であるが、一旦被塗物にフィルムとして塗装された後はそれぞれの溶剤の蒸発につれ触媒(c)が両反応成分中に拡散し、その間のマイケル反応を開始させる。このことによって一液と貯蔵安定性との両立可能になる。

【0009】詳細な議論

(a) マイケルドナー成分：分子内に複数の活性メチレン基を有する化合物または樹脂が使用される。

【0010】複数の活性メチレン基を有する化合物の例は、多価アルコールの活性メチレンカルボン酸エステルである。多価アルコールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、トリメ

チロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAジヒドロキシプロピルエーテル、ハイドロキノン、レゾルシノール等である。活性メチレンカルボン酸の典型例は、アセト酢酸、シアン酢酸およびマロン酸である。エステル化は酸ハライドを使用するアシル化またはエステル交換によって達成し得る。アセト酢酸エステルは多価アルコールとジケテンとの反応によって合成することもできる。ジカルボン酸であるマロン酸はエステル交換に例えばマロン酸ジエチルのようなジエステルを使用し、その一方のエステル残基のみを多価アルコールによりエステル交換して使用する。

【0011】ジカルボン酸であるマロン酸はポリエステル樹脂またはポリアミド樹脂の骨格中に組込むことができる。良く知られているように、ポリエステル樹脂はジカルボン酸を主な酸成分とし、ジオールを主なアルコール成分とする重縮合物である。従ってポリエステル合成の酸成分の少なくとも一部にマロン酸またはそのジエステル例えばジエチルエステルを使用することにより、骨格中に複数の活性メチレン基が組込まれたポリエステル樹脂を合成することができる。同様にポリアミド樹脂の合成においてマロン酸またはそのジエステルをジカルボン酸成分の少なくとも一部として使用し、ジアミン成分と重縮合することにより、骨格に複数の活性メチレン基が組込まれたポリアミド樹脂を合成することができる。これら活性メチレン基を骨格に組入れたポリエステルまたはポリアミドの合成は、マロン酸またはそのジエステルを使用することを除き、慣用のポリエステルまたはポリアミド合成法と同じであるからこれら以上の説明は不要であろう。

【0012】多価アルコールとマロン酸またはジエステルとの末端ヒドロキシ基ポリエステルポリオールにジ-またはポリイソシアネートを付加反応させてマロネート基含有ポリウレタン樹脂を合成することができる。ポリエステルポリオールのアルコール成分は先に述べたものでよく、多官能イソシアネート化合物はHMDI、TDI、MDI、XDI、IPDIなどの慣用のものでよい。

【0013】活性メチレン基を有するエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂のエポキシ環を活性メチレンカルボン酸のカルボキシル基で開環することによって合成することができる。マロン酸の場合は鎖延長されるので、希望しない場合はマロン酸ハーフエステルをエポキシ環の開環に用いればよい。

【0014】活性メチレン基含有ペンダント基を有するアクリル樹脂は、活性メチレン基を有するアクリルモノマー、例えば2-エトキシマロニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2-シアノアセトキシエチル(メタ)アクリレート、N-(2-シアノアセトキシエチル)

ル)アクリルアミド、N-(2-プロピオニルアセトキシブチル)アクリルアミド、N-(4-アセトアセトキシメチルベンジル)アクリルアミド、N-(2-アセトアセチルアミノエチル)アクリルアミド、2-(N-アセトアセチルアミノエチル)(メタ)アクリレートなどと、他のアクリル系および/または非アクリル系モノマーを共重合することによって製造することができる。

【0015】共重合に使用し得るアクリル系モノマーとしては、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、フェニル、ベンジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピルエステル、ブタクセルFM-1(メタクリル酸2-ヒドロキシエチルとポリカプロラクトンとの付加物、ダイセル化学工業(株)製)、アクリルアミド、およびN-メチロールアクリルアミドのようなその誘導体、アクリロニトリルなどがあり、非アクリル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、イタコン酸、マレイン酸、酢酸ビニルなどがある。活性メチレン基としてアセトアセチル基を有するアクリル樹脂は、上に述べた活性メチレン基を有するアクリルモノマーの代わりに、ヒドロキシ基を有するアクリルモノマー、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートまたは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを共重合したアクリル共重合体に、ジケテンを反応させてつくることもできる。

【0016】(b)成分は、カルボニル基に関し α 、 β 炭素間に二重結合があるアルケンカルボニル結合を分子内に複数個持っている化合物またはポリマーである。そのような化合物の典型例は多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステルであり、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペリタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびポリエステルアクリレート樹脂などである。メチレンビス(メタ)アクリルアミドも使用することができる。

【0017】フマル酸およびマレイン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸を含んでいる不飽和ポリエステルまたはポリアミドも使用することができる。不飽和ポリエステルはFRPなどの成形用樹脂として大量に使用されており、周知のように無水マレイン酸、フマル酸のような α 、 β -不飽和ジカルボン酸と場合により無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、トリメリット酸のような他の多価カルボン酸よりなる酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコー

ル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとの重縮合反応によって合成される。ポリアミドは多価アルコールの代わりに多価アミンを使用して重縮合反応によって合成される。

【0018】(b)成分として使用し得る他の樹脂の例としてエポキシアクリレート樹脂がある。これは例えばビスフェノール型、ノボラック型などのエポキシ樹脂のエポキシ環を(メタ)アクリル酸との反応により開環付加することによって合成することができる。他の例として、水酸基含有アクリル樹脂に例えばイソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物またはそのウレタンプレポリマーと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを付加反応して得られるウレタンアクリレート樹脂がある。

【0019】 α 、 β -不飽和カルボニル基含有アクリル樹脂は、エポキシ環の(メタ)アクリル酸による開環、ヒドロキシル基の(メタ)アクリル酸によるアシル化などの反応を利用して合成することができる。例えば(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有アクリル系モノマーとそれ以外のアクリル系モノマーおよび/またはアクリル系以外のエチレン性不飽和モノマーとの共重合によって得られるエポキシ基含有アクリル樹脂に(メタ)アクリル酸を反応させることによって合成することができる。共重合に使用し得るアクリル系モノマーとしては、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、フェニル、ベンジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピルエステル、ブタクセルFM-1(メタアクリル酸2-ヒドロキシエチルとポリカプロラクトンとの付加物、ダイセル化学工業(株)製)、アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、アクリロニトリルなどがあり、非アクリル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、イタコン酸、マレイン酸、酢酸ビニルなどがある。

【0020】カルボキシ基含有アクリル樹脂にグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有アクリル系モノマーを反応させてもよい。カルボキシ基含有アクリル樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有モノマーを前述したアクリル系モノマーおよび必要に応じ非アクリル系モノマーと共重合することによって合成することができる。

【0021】アクリルポリオールには、アクリル酸またはメタクリル酸またはその反応性誘導体(クロライドなど)によるアシル化、またはアクリル酸またはメタクリル酸低級アルキルエステル、例えばメチルエステルとのエステル交換反応によって、 α 、 β -不飽和カルボニル基を導入することができる。アクリルポリオールは、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)ア

クリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ブタクセルFM-1などの水酸基含有アクリルモノマーを他のアクリル系モノマーおよび/または非アクリル系モノマーと共重合することによって合成することができる。

【0022】(c)マイケル触媒：マイケル付加反応を促進する触媒は数多く知られている。それらは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アルコール、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、4級アンモニウム塩基およびその炭酸塩、有機酸塩およびハライド、3級ホスフィン、3級アミン、アミジン、グアニジン、3級スルホニウム化合物、4級ホスホニウム化合物などである。

【0023】種々のカチオン部分を有する4級アンモニウム化合物が使用し得るが、少なくとも一部のアルキル基が水酸基で置換されていてもよいテトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアラキルアンモニウム塩が入手し易い。ピリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンなどの含窒素複素環化合物の4級アンモニウム塩を用いてもよい。具体的にはテトラブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、テトラヘキサデシルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム(コリン)、メチルトリオクチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、2-クロエチルトリメチルアンモニウム、メチルピリジニウムなどがある。

【0024】カウンターアニオンは、ハイドロオキシaid、ハライド、カルボキシレート、スルホネート、サルフェートなどである。具体的にはアセテート、ラウレート、グリコレート、ベンゾエート、サリチレート、クロライド、プロマイド、アイオダイド、メタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリフレート、ナイトレート、サルフェート、メトサルフェートなどがある。

【0025】アミジン類およびグアニジン類も触媒として使用することができる。4級アンモニウム塩基が好ましい。

【0026】触媒の反応成分からの隔離：本発明では、使用前触媒が拡散してドナーおよびアクセプターよりなる反応成分のマイケル反応を開始させないように一液組成物中で反応成分から触媒を隔離する。このためドナーおよびアクセプターよりなる反応成分を疎水性有機溶剤中の溶液または分散液とする。他方触媒はこの疎水性溶剤と混和しない第2の溶剤中の溶液とする。その後反応成分の溶液または分散液中に触媒溶液を微分散する。このようにして一液化すればそれぞれの溶液が蒸発して触媒が反応成分中に拡散までは、触媒がその作用を実質上

発揮しないから組成物を安定に貯蔵することができる。

【0027】この目的に使用し得る疎水性溶剤は、なかでも炭化水素系溶剤が好ましい。その例は脂肪族炭化水素（ヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンなど）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、テトラリン、デカリンなど）のほか石油系混合溶剤がある。特に塗料用に市販されている石油系混合溶剤が好ましい。これらはアイソパーE、G、H、L、M、Vとしてエクソン社より、シェルゾールA、B、ロウス、ハウスとしてシェル社より、ナフチゾールL、M、Hとして日本石油社より、三菱ミネラルターベン、ダイヤモンドソルベントとして三菱石油社より、ホワイトゾールとして共同石油社より、ソルベッソ100、150としてエッソ社より、スーパーゾール150、1500として三菱石油社より、スワゾール310、1000、1500として共同石油社よりそれぞれ市販されている。

【0028】樹脂である反応成分はこれらの溶剤を反応溶剤に使用し合成するかまたはこれら溶剤中で溶剤重合することができる。樹脂分散液は、疎水性溶剤に溶解する分散用樹脂と、この溶剤に不溶でコロイド状に分散している微粒からなる非水分散液（NAD）がその典型例である。NADのつくり方は良く知られており、例えば溶液重合によって分散用樹脂溶液をつくり、その中で溶剤に不溶な樹脂を構成するモノマーの重合を行ってつくられる。重合にはよく知られた開始剤、分解促進剤、連鎖移動剤などを使用できる。

【0029】触媒の溶剤は、水か、またはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの疎水性溶剤と混和しない多価アルコールが使用される。水と多価アルコールとの混合物でもよい。

【0030】触媒溶液の微分散は、剪断分散機、加圧衝突式乳化機、超音波乳化機などを使用し、1 μ m以下の液滴として分散するのが好ましい。液滴が大きいと経時的に塗料から分離することがある。

【0031】硬化性樹脂組成物および塗料：本発明の硬化性樹脂成分は、二重結合およびそれへ付加すべき活性メチレンに関し、(a)成分および(b)成分を2:1~1:2、好ましくは1.5:1~1:1.5の当量比で含む。(c)成分は(a)成分および(b)成分合計に対し0.1~10.0当量%、好ましくは0.2~5.0当量%添加される。

【0032】本発明の組成物を塗料に調製する場合、体質顔料、着色顔料、たれ防止剤、紫外線吸収剤などの慣用の塗料用添加剤を含むことができる。塗料は塗装後塗膜を常温で放置するか、または塗膜を160~200℃、特に120~150℃に加熱すれば架橋反応によって硬化し、硬い塗膜を形成する。

【0033】以下に製造例、実施例および比較例により本発明を例証する。これらにおいて「部」および「%」は重量基準による。

【0034】製造例1（ポリエステル樹脂の製造）
攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管及びデカンターを備えた反応容器に、オレイン酸143部、1,6-ヘキサジオール300重量部、トリメチロールプロパン68重量部、ジエチルマロネート488重量部及びジブチルスズオキサイド2重量部を入れ、攪拌下に窒素気流下で200℃に昇温した。キシレン60重量部をゆっくり添加した後に、残留するメタノールと水を共沸的に留去した。冷却後にソルベッソ150（エッソ（株）社製の炭化水素溶剤）250重量部を加え樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は71.4重量%であった。マロネート樹脂の酸価は2.1、水酸基価34、数平均分子量1940、活性メチレン基含量4.2mmol/gであった。

【0035】製造例2（ポリウレタン樹脂の製造）
攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管及びデカンターを備えた反応容器に、1,9-ノナンジオール527重量部、ジエチルマロネート350重量部及びジブチルスズオキサイド2重量部を入れ、攪拌下に窒素気流下で200℃に昇温した。キシレン60重量部をゆっくり添加した後に、残留するメタノールと水を共沸的に留去した。80℃まで冷却後にヘキサメチレンジイソシアネート123重量部、キシレン310重量部を1時間かけて加え、さらに100℃で1時間反応させて樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は70.2重量%であった。マロネート樹脂の酸価は0.2、水酸基価51、数平均分子量2180、活性メチレン基含量2.7mmol/gであった。

【0036】製造例3（アクリル樹脂の製造）
攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管及びデカンターを備えた反応容器にロウス（シェル化学（株）社製の炭化水素溶剤）300重量部とイソプロピルアルコール50重量部を入れ攪拌下に窒素気流下で還流温度に昇温した。この温度を保ちながら2-アセトアセトキシエチルメタクリレート（AAEM）192部、2-エチルヘキシルメタクリレート（2EHMA）240重量部、スチレン（ST）48重量部とロウス20重量部および重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（TBPO）4.8重量部からなる混合物を一定速度で3時間かけて逐次添加した。添加終了後100℃に昇温し、2時間保持した後、重合開始剤TBPO1.2重量部を添加し、同温度で3時間保持した後、減圧下にイソプロピルアルコールを留去し樹脂溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は60.3重量%、粘度5,300cps、数平均分子量は12,000、活性メチレン基含量1.87mmol/gであった。

【0037】製造例4（アクリル樹脂の製造）

製造例3と同様の反応容器にロウス300重量部を入れ攪拌下に窒素気流下で100℃に昇温した。この温度を保ちながら、2-（エトキシマロニルオキシ）エチルメタクリレート（EMEM）192部、2-エチルヘキシルメタアクリレート（2EHMA）240重量部、スチレン（ST）48重量部とロウス20重量部および重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（TBPO）4.8重量部からなる混合物を一定速度で3時間かけて逐次添加した。添加終了後同温度で2時間保持した後、重合開始剤TBPO1.2重量部を添加し、同温度で3時間保持して樹脂溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は60.1重量%、粘度5,800cps、数平均分子量は13,000、活性メチレン基含量1.64mmol/gであった。

【0038】製造例5（アクリル樹脂の製造）

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管及びデカンターを備えた反応容器にロウス300重量部を入れ攪拌下に窒素気流下で100℃に昇温した。この温度を保ちながら2-アセトアセトキシエチルメタクリレート（AAEM）96部、2-エチルヘキシルメタアクリレート（2EHMA）192重量部、スチレン（ST）96重量部、ラウリルメタクリレート48重量部、ポリオキシエチレンメタクリレート（日本乳化剤（株）社製「RMA-150M」）48重量部とロウス20重量部および重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（TBPO）4.8重量部からなる混合物を一定速度で3時間かけて逐次添加した。添加終了後同温度で2時間保持した後、重合開始剤TBPO1.2重量部を添加し、同温度で3時間保持して樹脂溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は59.9重量%、粘度4,000cps、数平均分子量は11,000

0、活性メチレン基含量0.93mmol/gであった。

【0039】製造例6（非水分散体の製造）

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管及びデカンターを備えた反応容器にトルソルベント（昭栄化学

（株）社製の炭化水素溶剤）90重量部を入れ攪拌下に窒素気流下で120℃に昇温した。この温度を保ちながら2-アセトアセトキシエチルメタクリレート（AAEM）52.5部、2-エチルヘキシルメタアクリレート（2EHMA）75重量部、スチレン（ST）22.5重量部とトルソルベント3重量部および重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

（TBPO）3重量部からなる混合物を一定速度で3時間かけて逐次添加した。添加終了後同温度で1時間保持した後、トルソルベント7重量部と重合開始剤TBPO0.75重量部を添加し、同温度で2時間保持した。この時点で得られた樹脂の数平均分子量は7,300であった。さらにメチルメタクリレート（MMA）31重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2HEMA）19.0重量部とTBPO1.0重量部からなる混合物を一定速度で2時間かけて逐次添加した。添加終了後同温度で2時間保持した後、重合開始剤TBPO0.25重量部を添加し、同温度で3時間保持し冷却後、トルソルベント33.3重量部で希釈して乳白色の非水重合体分散液を得た。得られた非水重合体分散液固形分濃度は60.7重量%、粘度10,400cpsであった。

【0040】製造例7,8（非水分散体の製造）

製造例6において、可溶性分散安定化樹脂および不溶性樹脂粒子を構成するモノマー組成を以下のように変更し、以下の特性を有する非水重合体分散液を得た。

【0041】

モノマー (重量部)	製造例7		製造例8	
	安定化樹脂	樹脂粒子	安定化樹脂	樹脂粒子
AAEM	20	—	24	16
2EHMA	33.4	—	30	—
ST	13.3	—	6	—
MMA	—	22.0	—	24
2HEMA	—	11.3	—	—
固形分 (重量%)	61.7		59.9	
粘度 (cps)	2,500		4,900	

【0042】製造例9（不飽和基含有ポリエステル樹脂の製造）

製造例1と同様の反応容器に、トリメチロールプロパン67重量部、1,6-ヘキサジオール355重量部、

オレイン酸283重量部、無水マレイン酸295重量部及びジブチルスズオキサイド2重量部を入れ、攪拌下に窒素気流下で150℃に昇温した。キシレン60重量部をゆっくり添加した後、水を共沸的に留去しながら20

0℃まで昇温した。冷却後にキシレン337重量部を加え樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は70.4重量%であった。不飽和ポリエステル樹脂の酸価1.7、水酸基価30、数平均分子量1,820、活性不飽和基含量3.0mmol/gであった。

【0043】製造例10（不飽和基含有アクリル樹脂の製造）

攪拌加熱装置、温度計、窒素導入管、冷却管を備えた反応容器にキシレン60重量部を入れ攪拌下に窒素気流下で110℃に昇温した。この温度を保ちながらグリシジルメタクリレート（GMA）143部、2-エチルヘキシルメタアクリレート（2EHMA）180重量部、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）57重量部、スチレン（ST）90重量部と、キシレン60重量部、および重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（TBPO）12重量部からなる混合物を一定速度で3時間かけて逐次添加した。添加終了後同温度で1時間保持した後、重合開始剤TBPO2重量部を添加し、同温度で3時間保持した。得られた重合体に禁止剤ハイドロキノンと2-ヒドロキシエチルアクリレート（2HEA）30重量部を加え150℃まで昇温したのち、1時間反応させ樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は60.3重量%、粘度3,300cps、数平均分子量は12,000、活性不飽和基含量0.52mmol/gであった。

【0044】製造例11（触媒溶液の分散体の製造）

容器に製造例5の樹脂溶液8.3重量部、トクソルベント26.2重量部を入れ、氷冷下剪断式分散機ポルトロン（KINEMATICA AG社製（スイス））7,000rpmで攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムブロマイド（TBABr）1.35重量部、脱イオン水19.3重量部、エチレングリコール2.4重量部の混合物を添加した。添加終了後5分間保持して触媒溶液の分散体を得た。得られた触媒溶液の分散体の固形分濃度は11.0%、液滴の粒子径は0.9μmであった。

【0045】製造例12（触媒溶液の分散体の製造）

容器に製造例5の樹脂溶液8.3重量部、トクソルベント26.2重量部を入れ、氷冷下剪断式分散機ポルトロン7,000rpmで攪拌しながら、トリメチルベンジルアンモニウムカーボネート（TMBAC）0.83重量部、脱イオン水22.2重量部の混合物を添加した。添加終了後5分間保持して触媒溶液の分散体を得た。得られた触媒溶液の分散体の固形分濃度は10.1%、液滴の粒子径は0.8μmであった。

【0046】製造例13（触媒溶液の製造）

容器にトリメチルベンジルアンモニウムカーボネート（TMBAC）5.0重量部、1-ブタノール95.0重量部を入れ、触媒溶液を得た。

【0047】製造例14（触媒溶液の製造）

容器にテトラブチルアンモニウムブロマイド（TBABr）5.0重量部、1-ブタノール95.0重量部を入れ、触媒溶液を得た。

【0048】実施例1

容器に製造例1の樹脂140.1重量部、製造例9の樹脂198.9重量部、ソルベッソ15011.9重量部を入れ、攪拌しながら製造例12の触媒溶液の分散体57.5重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は60.2%、粘度2,300cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0049】実施例2

容器に製造例2の樹脂142.5重量部、製造例10の樹脂861.1重量部、ソルベッソ15020.6重量部を入れ、攪拌しながら製造例12の触媒溶液の分散体37.0重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は58.7%、粘度2,500cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0050】実施例3

容器に製造例3の樹脂を165.8重量部、トリメチロールプロバントリアクリレート（共栄社油脂化学工業社製ライトアクリレートTMP-A、官能基量10.1mmol/g）18.5重量部を入れ、攪拌しながら製造例12の触媒溶液の分散体25.6重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は57.7%、粘度3,100cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0051】実施例4

容器に製造例4の樹脂を166.4重量部、ビスフェノール/ジグリシジルエーテルアクリレート（共栄社油脂化学工業社製エポキシエステル3000A、官能基数4.1mmol/g）40.0重量部、疎水溶媒ロウス7.8重量部を入れ、攪拌しながら製造例12の触媒溶液の分散体22.5重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は60.1%、粘度3,200cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0052】実施例5

容器に製造例6の樹脂を164.7重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（共栄社油脂化学工業社製DPE-6A、官能基数10.4mmol/g）11.8重量部、4-（1-プロペニルオキシメチル）-1,3-ジオキソラン-2-オン3.89重量部を入れ、攪拌しながら製造例11の触媒溶液の分散体33.7重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は55.8%、粘度4,700cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0053】実施例6

容器に製造例7の樹脂を162.1重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（共栄社油脂化学工業社製DPE-6A、官能基数10.4mmol/g）8.9重量部、4-（1-プロペニルオキシメチル）-1,3-ジオキソラン-2-オン2.94重量部を入れ、攪拌しながら製造例11の触媒溶液の分散体25.5重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は57.5%、粘度3,300cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0054】実施例7

容器に製造例8の樹脂を166.9重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレートのHMDI付加物（共栄社油脂化学工業社製UA-306H、官能基数7.8mmol/g）24.0重量部を入れ、攪拌しながら製造例12の触媒溶液の分散体25.6重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は58.5%、粘度3,500cpsであり、貯安性と硬化性はともに良好であった。

【0055】比較例1

容器に製造例3の樹脂165.8重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社油脂化学工業社製ライトアクリレートTMP-A、官能基量10.1mmol/g）18.5重量部を入れ、攪拌しながら製造例13の触媒溶液7.4重量部を添加したが、直後にゲル化した。

【0056】比較例2

容器に製造例3の樹脂165.8重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート（共栄社油脂化学工業社製ライトアクリレートTMP-A、官能基量10.1mm

ol/g）18.5重量部を入れ、攪拌しながら製造例14の触媒溶液12.1重量部を添加した。添加終了後5分保持して硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物の固形分濃度は60.6%、粘度3,700cpsであった。室温で保持された組成物は徐々に増粘していくが、硬化性は十分ではなかった。

【0057】評価方法

（1）貯安性

組成物を缶に密封し、室温で1カ月間貯蔵し、1カ月後の組成物の状態を観察して、次の基準により評価する。

- 増粘および分離の発生がない。
- △ 増粘および/または相分離が若干みられる。
- × ゲル化または著しい増粘および/または相分離がみられる。

（2）硬化性

ブリキ板に組成物を30番のバーコーターを用いて塗布した後室温で1週間乾燥した試験片を、アセトン溶媒を用い、ソックスレー抽出器で3時間抽出操作を行った後、試験片を105℃で3時間乾燥して、下式によりゲル分率を求め

$$\text{ゲル分率 (\%)} = 100 \times (\text{抽出後の残留被膜重量}) / (\text{抽出前の被膜重量})$$

次の基準により評価する。

- >95%
- △ 95%～90%
- × <90%

【0058】実施例と比較例とで得られた硬化性樹脂組成物の上の評価テストの結果を下表（評価結果）に示した。

【0059】

【表1】

No.	貯安性	硬化性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
比較例1	×	—
	（塗料化直後にゲル化）	
比較例2	△	×